

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-272148

(43)Date of publication of application : 28.09.1992

(51)Int.Cl.

C22C 9/00

F28F 21/08

(21)Application number : 03-054121

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 25.02.1991

(72)Inventor : MIYATO MOTOHISA
ARAI HIROSHI
TSUNO RIIICHI

(54) HEAT RESISTANT COPPER ALLOY FOR HEAT EXCHANGER EXCELLENT BRAZABILITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a copper alloy for a heat exchanger having excellent corrosion resistance same as that of deoxidized copper, high in resistance to fatigue fracture caused by thermal stress by brazing, welding or the like by limiting the content of Fe, P, Co and Zn.

CONSTITUTION: An alloy contg., by weight, 1.3 to 2.1% Fe, 0.001 to 0.1% P, 0.2 to 1.0% Co and 0.01 to 1.0% Zn, satisfying ?2.5% total content of Fe+Co and the balance Cu with inevitable impurities is prepd. In this way, a copper alloy more excellent in characteristics such as strength after brazing, fatigue properties and grain size compared with those of phosphorus deoxidized copper can be obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-272148

(43) 公開日 平成4年(1992)9月28日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 9/00		6919-4K		
F 2 8 F 21/08		7153-3L		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平3-54121

(22) 出願日 平成3年(1991)2月25日

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区臨浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 宮藤 元久

山口県下関市長府安養寺2丁目5番8号

(72) 発明者 荒井 浩史

山口県下関市長府印内町1番D-405号

(72) 発明者 津野 理一

山口県下関市長府印内町1番D-204号

(74) 代理人 弁理士 藤巻 正憲

(54) 【発明の名称】 硬ろう付け性が優れた熱交換器用耐熱銅合金

(57) 【要約】

【目的】 溶接性及びろう付け性が良好であると共に、従来熱交換器に使用されているりん脱酸銅に比して熱応力による疲労破壊に対する耐性が高い熱交換器用耐熱銅合金を得ることを目的とする。

【構成】 Fe ; 1.3乃至2.1 重量%、P ; 0.001乃至0.1 重量%、Co ; 0.2乃至1.0 重量%及びZn ; 0.01乃至1.0 重量%を含有し、残部がCu及び不可避免的不純物からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Fe: 1.3乃至2.1 重量%, P: 0.001乃至0.1 重量%, Co: 0.2乃至1.0 重量%及びZn: 0.01乃至1.0 重量%を含有し、且つ、前記Feの含有量及び前記Coの含有量の合計が2.5重量%以下であり、残部がCu及び不可避免的不純物からなることを特徴とする硬ろう付け性が優れた熱交換器用耐熱銅合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はろう付け性及びろうの濡れ拡がり性が優れ、また、ろう付け等の熱によって結晶粒が粗大化することがなく、高い耐熱性を有する硬ろう付け性が優れた熱交換器用耐熱銅合金に関する。

【0002】

【従来の技術】 風呂釜又は湯沸かし器等の熱交換器の缶体及びパイプには、従来、りん脱酸銅が一般的に使用されている。これらの缶体及びパイプは溶接又はろう付けにより組み立てられるので、それに使用する材料としては、溶接性及びろう付け性が良好であることが必要とされ、更に、熱交換器の構成部材であるため、熱伝導性がよいことも必要である。

【0003】 脱酸銅の場合、ろう付け部及び溶接部において熱応力が繰り返し負荷されると、この部分から疲労破壊を起こすことが知られている。

【0004】 例えば、図1(a)、(b)に夫々正面図及び側面図を示す熱交換器の場合は、上下に配置されている1対の缶体1a、1b間にパイプ3を設置し、更にこのパイプ3にフィン2をろう付けした構造を有する。このような構造の熱交換器においては、ろう付け部又はその近傍(図中A乃至Cで示す)に割れが入ることがある。これは加熱の不均一により生じた温度差によってパイプに熱膨張の差が生じることにより応力が発生し、この熱応力の繰り返しの繰り返しにより、缶体1a、1b及びパイプ3が疲労破壊を起こすことに起因するものである。

【0005】 また、図1(a)、(b)に示す熱交換器において、特にろう付け部(A乃至C)が割れやすい原因として、この部分が受ける応力が高いことと、更にろう付け時の熱により結晶粒が粗大化して疲労に対する抵抗力が低下することがある。

【0006】 従来の熱交換器に使用されている脱酸銅には、この結晶粒の粗大化が起こりやすいという欠点がある。このため、従来の熱交換器においては、熱応力による疲労破壊を防止するために、パイプ部にベロースを入れたりして熱交換器の構造上の面から熱応力を発生し難くする手段が講じられてきた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、熱交換器のパイプ部にベロースを設けると、熱交換器の構造が複雑になると共に、製造コストが高くなるという欠点がある。従って、脱酸銅と同程度の優れた耐食性を有する

と共に、ろう付け及び溶接等の熱応力による疲労破壊に対して耐性が高い熱交換器用銅合金が望まれている。

【0008】 本発明はかかる問題点に鑑みてなされたものであって、ろう付け時及び溶接時等の熱による結晶粒の粗大化が抑制され、熱応力の繰り返しの繰り返しの疲労破壊に対する耐性が高く、且つ、耐食性が優れている硬ろう付け性が優れた熱交換器用耐熱銅合金を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明に係る硬ろう付け性が優れた熱交換器用耐熱銅合金は、Fe: 1.3乃至2.1 重量%, P: 0.001乃至0.1 重量%, Co: 0.2乃至1.0 重量%及びZn: 0.01乃至1.0 重量%を含有し、且つ、前記Feの含有量及び前記Coの含有量の合計が2.5重量%以下であり、残部がCu及び不可避免的不純物からなることを特徴とする。

【0010】

【作用】 以下、本発明に係る熱交換器用耐熱銅合金の成分添加理由及び組成限定理由について説明する。

【0011】 Fe

Feは銅合金の強度向上に寄与する元素である。Fe含有量が1.3重量%未満の場合は、硬ろう付け後の強度が不十分である。また、Feの含有量が2.1重量%を超えると、FeのCu中への固溶量が少なくなり、巨大化したFeの結晶粒が晶出し内部欠陥が発生しやすくなって、健全な製品の製造が困難になる。従って、Fe含有量は1.3乃至2.1 重量%、より好ましくは1.6乃至2.0 重量%とする。

【0012】 Co

Coは結晶粒の粗大化の抑制に必須の元素である。また、800乃至900℃の温度でのろう付け工程においても、結晶粒の成長を抑制して組織を微細に保持し、耐熱疲労性を向上させる作用を有する。Co含有量が0.2重量%未満の場合は、このような効果を十分に得ることができない。また、Co含有量が1.0 重量%を超える場合は、含有量の増加に見合うCoの添加効果の向上が得られず、無駄である。従って、Co含有量は0.2乃至1.0 重量%、より好ましくは0.3乃至0.7重量%とする。

【0013】 なお、上述したFe及びCoの合計の含有量が2.5重量%を超えると、Feの巨大晶出物に起因する内部欠陥が発生しやすくなる。従って、Fe及びCoの合計の含有量は2.5重量%以下であることが必要である。

【0014】 P

Pは銅合金溶湯中における脱酸効果を有している。P含有量が0.001 重量%未満の場合は、溶湯中における脱酸効果を得ることができない。また、P含有量が0.1 重量%を超えると、熱間加工性の劣化及び導電率の低下を招来する。従って、P含有量は0.001乃至0.1 重量%とする。

【0015】Zn

ZnはSnめっき又ははんだめっき等のめっき層のめっき密着性を向上させると共に、はんだ濡れ性を向上させる効果がある。Zn含有量が0.1重量%未満の場合は、このような効果が不十分である。また、Zn含有量が1.0重量%を超えると、ろう付け性及び導電性が低下する。このため、Zn含有量は0.1乃至1.0重量%とする。

【0016】なお、銅合金中には不可避的不純物として、B、Cr、Ti、Zr、Mg、Ni及びSn等の元素がスクラップ材等から混入することが考えられる。これらの元素の総含有量が0.2重量%以下の場合、本発明合金の物性に悪影響を及ぼす虞はないので、この程度の含有は許容される。

【0017】

【実施例】次に、本発明の実施例に係る熱交換器用耐熱銅合金を製造し、その特性を試験した結果について、本願特許請求の範囲から外れる比較例と比較して説明する。

【0018】まず、クリプトル炉を使用して、下記表1、2に示す組成の合金（実施例1乃至9並びに比較例1乃至4及び比較例6乃至9）を木炭被覆下において大気中で溶解した。次に、鋳鉄製のブックモールドを使用してこれらの溶湯を鋳造し、厚さが50mm、幅が80mm、長さが200mmの鋳塊を得た。そして、これらの鋳塊の表裏両面を5mmづつ面削した。その後、これらの鋳塊を940℃の温度で15mmの厚さになるまで熱間圧延した後、これらの圧延材を水中に投入して急冷した。

【0019】次いで、これらの圧延材の酸化スケールを除去した後、冷間圧延加工を施して、厚さが0.8mmの板材を得た。これらの板材を試験材とした。

【0020】この場合に、Feの含有量が2.1重量%を超えると共にFe及びCoの合計の含有量が2.5重量%を超える比較例6は、Feの晶出物が巨大化し、内部欠陥が多発した。このため、以後の試料作成を中止した。また、Fe及びCoの合計の含有量が2.5重量%を超える比較例7も、Feの巨大晶出物による内部欠陥が多発したため、以後の試料作成を中止した。更に、P含有量が少ない比較例8は、鋳塊中に多数のピンホール欠陥が発生したため、以後の試料作成を中止した。更にまた、P含有量が多い比較例9は、熱間圧延時に割れが発生したため、以後の試料作成を中止した。

【0021】なお、熱交換器用部材は、曲げ加工及びフランジ成形加工（深絞り加工）等の加工を施す必要上、従来、一般的にりん脱酸銅（C1020合金）の軟質材（O材又は1/2 H材）が使用されている。そこで、厚さが0.8mmの工場量産品のりん脱酸銅の冷間圧延材を軟質処理すべく、温度が575℃で2時間加熱した後500℃で4時間加熱することにより焼鈍を実施し、その後酸洗及び研磨処理を施した試験材（C1020合金 1/2 H材）を

比較例5として用意した。この比較例5の組成も表2に併せて示した。

【0022】

【表1】

		組 成 (重量%)				
		Fe	Co	P	Zn	Cu
実 施 例	1	2.02	0.20	0.030	0.055	残部
	2	1.90	0.40	0.029	0.055	残部
	3	1.72	0.42	0.033	0.051	残部
	4	1.50	0.40	0.030	0.050	残部
	5	1.61	0.68	0.040	0.035	残部
	6	1.90	0.41	0.012	0.089	残部
	7	1.97	0.30	0.021	0.45	残部
	8	2.08	0.20	0.035	0.10	残部
	9	1.52	0.77	0.021	0.08	残部

【0023】

【表2】

(4)

特開平4-272148

5

6

		組 成 (重量%)				
		Fe	Co	P	Zn	Cu
比 較 例	1	0.53	0.41	0.030	0.053	残部
	2	1.91	0.06	0.033	0.051	残部
	3	1.93	0.42	0.031	2.05	残部
	4	1.90	0.40	0.030	0.005	残部
	5	—	—	0.033	—	残部
	6	2.32	0.41	0.032	0.053	残部
	7	2.06	0.52	0.030	0.050	残部
	8	1.92	0.40	—	0.051	残部
	9	1.93	0.41	0.15	0.052	残部

10

20

【0024】下記表3、4に実施例1乃至9及び比較例1乃至5の各試験材の材料特性を示す。但し、これらの特性は、実施例及び比較例の各試験材からJIS 5号試験片を切り出し、これらの試験片を圧延方向に平行引張試験することにより測定した。

【0025】

【表3】

30

		引張強さ kgf/mm ²	伸 び %	硬 さ Hv:2kg
実 施 例	1	38.6	39.6	108
	2	38.8	38.9	109
	3	38.6	38.7	108
	4	37.9	39.8	107
	5	38.6	39.7	108
	6	39.3	38.9	109
	7	38.5	38.7	110
	8	37.4	39.9	104
	9	37.2	40.0	105

【0026】

【表4】

		引張強さ kgf/mm ²	伸 び %	硬 さ Hv:2kg
比 較 例	1	32.6	39.9	92
	2	34.8	40.0	100
	3	38.6	39.4	108
	4	38.9	39.6	109
	5	30.8	40.3	88

【0027】次に、実際のろう付け条件を想定して、実施例1乃至9及び比較例1乃至5の各試験材に対し830℃の温度で10分間熱処理を行い、熱処理後の特性を調べた。但し、各特性は以下に示す試験方法により測定した。

【0028】(1) 引張試験においては、各試験材から圧延方向に平行に切り出したJIS 5号試験片を使用して、引張強さ、耐力及び伸びを測定した。

【0029】(2) 各試験材の硬さは、ピッカース硬度計を使用して、荷重 2kgの条件で測定した。

【0030】(3) 疲労試験においては、薄板疲労試験機を使用し、各試験材から切り出した幅が10mmの試験片

に対して、周期が60Hz、応力振幅が2.5mm、平均応力が15kgf/mm²の条件で両振り繰り返し応力を負荷した。そして、この繰り返し応力により試験片が破断するまでの回数を測定した。

【0031】(4)ろう付け性(濡れ拡がり性)試験は図2に示す装置を使用した。この試験装置においては、筒状の炉4が水平に設置されており、その両端部は栓部材7、8により気密的に閉塞されるようになっている。一方、栓部材7には炉4内で試験台11を炉4の長手方向に移動させるための支持棒12が挿通されており、この支持棒12を介して炉外から試験台11を操作できるようにしている。また、炉4における栓部材7側の端部上壁にはN₂ガスの導入部9が設けられており、他方の栓部材8にはN₂ガスの排出部10が設けられている。

【0032】そして、炉4の中央部には炉4に向けて水を噴射することにより炉内の試験部材を冷却するための水冷帯6が設けられている。また、この水冷帯6よりも栓部材8側の炉4には、ヒータ5が配設されている。

【0033】試験台11には試験部材13が載置される。図3(a)、(b)は夫々この試験部材13を示す正面図及び側面図である。実施例1乃至9及び比較例1乃至5の各銅合金により、側面視でU字形をなす試験片20が成形され、この試験片20上に、円柱状をなすろう材21が載置される。このろう材21は直径が2.5mm、長さが3cmであり、組成はBCuP-2(Cuに7乃至7.5重量%のPを含有したもの)である。また、試験片20の長さは300mmである。

【0034】このように構成された試験装置の炉内に試

験部材13を装入した後、窒素ガスを炉内に導入した。そして、まず、試験部材13をヒータ5の配線位置に移動して830℃に10分間加熱する熱処理を施してろう材21を溶融させた。次いで、試験部材13を水冷帯6に移動させて冷却し、ろう材21を凝固させた。これにより、ろうの濡れ拡がり性を調べた。

【0035】(5)結晶粒径は、光学顕微鏡により測定した。

【0036】(6)はんだの密着性は以下のように調べた。まず、実施例1乃至9及び比較例1乃至5の各試験材から厚さが0.8mm、幅が25mm、長さが50mmの試験片を切り出しこれらの試験片を浴温度が230℃のはんだ浴に5秒間浸漬した。なお、このはんだ浴の組成は、Snが60重量%、Pbが40重量%である。また、フラックスは、弱活性フラックス(アルファ-#611;アルファメタル社製)を使用した。次いで、温度が175℃の大気中で100時間加熱した後、2mmの曲げ半径で180°の角度で往復曲げを実施して、はんだの剥離の有無を調べた。

【0037】(7)導電率は、実施例1乃至9及び比較例1乃至5から切り出した幅が10mm、長さが300mmの試験片を使用して、これらの試験片の電気抵抗をダブルブリッジにより測定し、平均断面積法により算出した。

【0038】これらの結果を下記表5乃至8に示す。但し、ろう材の濡れ拡がり性は、ろう材の濡れ拡がり長さが初期長さの3倍以上の場合を○、1.5乃至3(但し、1.5及び3を含まず)の場合を△、1.5倍以下の場合を×で示した。

【0039】

【表5】

		引張強さ kgf/mm ²	耐 力 kgf/mm ²	伸 び %	硬 さ Hv:2kg	疲労特性 回
実 施 例	1	35.6	12.7	39.6	89	2×10 ⁷ 以上
	2	36.9	13.1	39.7	90	2×10 ⁷ 以上
	3	35.5	12.6	39.8	89	2×10 ⁷ 以上
	4	36.2	12.6	40.0	88	2×10 ⁷ 以上
	5	35.6	12.8	39.7	90	2×10 ⁷ 以上
	6	37.0	13.1	39.7	91	2×10 ⁷ 以上
	7	36.0	12.7	39.0	91	2×10 ⁷ 以上
	8	36.2	12.4	40.0	90	2×10 ⁷ 以上
	9	35.2	12.4	40.0	89	2×10 ⁷ 以上

【0040】

【表6】

		引張強さ kgf/mm ²	耐 力 kgf/mm ²	伸 び %	硬 さ Hv:2kg	疲労特性 回
比 較 例	1	26.2	9.0	37.6	62	2×10 ⁶
	2	30.4	8.4	37.8	66	1×10 ⁶
	3	35.8	12.8	38.9	89	2×10 ⁷ 以上
	4	35.2	12.5	39.0	88	2×10 ⁷ 以上
	5	22.1	1.5	29.2	35	2×10 ⁴

【0041】

【表7】

		ろう材の濡れ 拡がり性	結晶粒径 μm	はんだの 密着性	導電率 %IACA
実 施 例	1	○	30	良好	45
	2	○	30	良好	46
	3	○	30	良好	46
	4	○	30	良好	45
	5	○	30	良好	46
	6	○	30	良好	47
	7	○	30	良好	47
	8	○	30	良好	46
	9	○	30	良好	45

【0042】

【表8】

		ろう材の濡れ 拡がり性	結晶粒径 μm	はんだの 密着性	導電率 %IACA
比 較 例	1	○	35	良好	46
	2	○	160	良好	45
	3	△	30	良好	38
	4	○	30	剥離	46
	5	○	350	一部剥離	83

【0043】この表5乃至8から明らかなように、本発明に係る実施例合金1乃至9は、いずれもろう付け温度（830℃で10分間）に加熱しても、優れた特性を示した。即ち、従来の熱交換器用合金である比較例5に比して、引張強さが1.5倍以上、耐力が8倍以上、硬さが2倍以上優れており、結晶粒径が30 μm と微細であると共に、疲労特性も著しく優れている。しかも、ろう材の濡れ拡がり性、はんだの密着性も比較例5と同等以上であり、熱交換器用材料として高い信頼性を得ることができる。

【0044】一方、Fe含有量が少ない比較例1は、強度及び疲労特性が実施例1乃至9に比して劣っている。Co含有量が少ない比較例2は、結晶粒が粗大化してお

り、疲労特性が劣る。Zn含有量が多い比較例3は、導電率及びろう材の濡れ拡がり性が劣る。Zn含有量が少ない比較例4は、はんだの密着性が劣る。りん脱酸銅である比較例5は、上述の如く、耐力、疲労特性及びはんだの密着性等の特性が実施例1乃至9に比して著しく劣っている。

【0045】

【発明の効果】以上説明したように本発明に係る熱交換器用耐熱銅合金は、所定量のFe、P、Co及びZnを含有しているから、従来の熱交換器用銅合金であるりん脱酸銅と同等以上のろう材の濡れ拡がり性を有し、しかもろう付け後の強度、疲労特性及び結晶粒度等の特性がいずれもりん脱酸銅に比して著しく優れている。従っ

13

14

て、本発明は熱交換器の信頼性向上に極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)、(b)は一般的な熱交換器の構造を示す夫々正面図及び側面図である。

【図2】ろう材の濡れ拡がり試験に使用したろう付け炉を示す正面図である。

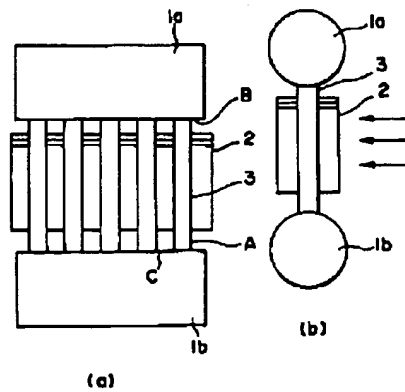
【図3】(a)、(b)は夫々試験部材を示す正面図及び側面図である。

【符号の説明】

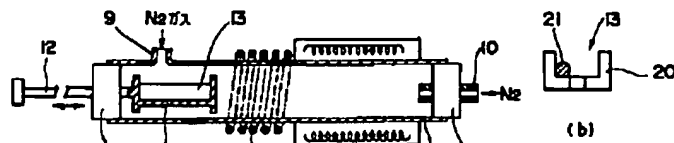
10

- 1 a, 1 b ; 缶体
- 2 ; フィン
- 3 ; パイプ
- 4 ; 炉
- 5 ; ヒータ
- 6 ; 水冷帯
- 13 ; 試験部材
- 20 ; 試験片
- 21 ; ろう材

【図1】



【図2】



【図3】

